

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 32 29 097 A 1**

⑤1 Int. Cl. 3:
A 01 N 37/00
A 01 N 41/02
C 11 D 3/48

②1 Aktenzeichen: P 32 29 097.7
②2 Anmeldetag: 4. 8. 82
④3 Offenlegungstag: 9. 2. 84

DE 32 29 097 A 1

⑦1 Anmelder:

Schülke & Mayr GmbH, 2000 Hamburg, DE

⑦2 Erfinder:

Zerling, Wolfgang, 2358 Kaltenkirchen, DE; Höffler,
Jutta, Dr.; Beilfuss, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 2000
Hamburg, DE; Dahmcke, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr.,
2084 Rellingen, DE

1983.08.04
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND
PATENTAMT

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Mikrobizide Mittel

Es werden mikrobizide Mittel beschrieben, die als Wirkstoffe toxikologisch unbedenkliche geruchsfreie oder geruchsarme organische Säuren sowie Alkylsulfonate und/oder -sulfate enthalten. Während die Einzelkomponenten in den Anwendungskonzentrationen keine mikrobizide Wirkung besitzen, weisen ihre Kombinationen in überraschender Weise bakterizide, fungizide und auch viruzide Wirksamkeit auf.
(32 29 097)

DE 32 29 097 A 1

Schülke & Mayr GmbH
Postfach 63 02 30

2000 Hamburg 63

DR. J.-D. FRHR. von UEXKÜLL
DR. ULRICH GRAF STOLBERG
DIPL.-ING. JÜRGEN SUCHANTKE
DIPL.-ING. ARNULF HUBER
DR. ALLARD von KAMEKE
DR. KARL-HEINZ SCHULMEYER
(18 703 Scha/do)

1982

Mikrobizide Mittel

Patentansprüche

1. Mikrobizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an organischen Säuren sowie sekundären und/oder primären Alkylsulfonaten und/oder -sulfaten mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, deren Kation von Alkalimetallen, Aminen oder Ammoniumgruppen abgeleitet ist.
2. Mikrobizide Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylsulfonate und -sulfate 10 bis 16, insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatome enthalten.
3. Mikrobizide Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Säuren aus aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Carbonsäuren

*Carboxyl
acid*

bestehen, die substituiert oder unsubstituiert sein und bis zu 4 Carboxylgruppen enthalten können, ferner aus CH- oder NH-aciden Verbindungen, sowie aus Gemischen dieser Säuren.

4. Mikrobizide Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatischen Carbonsäuren gesättigt oder ungesättigt, gerad- oder verzweigt-kettig oder cyclisch sind und bis 12 Kohlenstoffatome enthalten.
5. Mikrobizide Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Säuren einen pK_a -Wert von 2 bis 6 haben.
6. Mikrobizide Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Säuren aus Weinsäure, Benzoesäure, substituierten Benzoesäuren oder deren Gemischen bestehen.
7. Mikrobizide Mittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Alkylsulfonat und/oder -sulfat zu organischen Säuren zwischen 50:1 und 1:50, insbesondere zwischen 9:1 und 1:9, vor allem zwischen 9:1 und 1:1 liegt.

8. Mikrobizide Mittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Lösung unlöslicher Säuren ein oder mehrwertige niedere aliphatische Alkohole enthalten.
9. Mikrobizide Mittel nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Gebrauchslösung zwischen 0,1 und 5, insbesondere zwischen 2 und 4 liegt.

Beschreibung

Von führenden Hygienikern wird immer dringlicher die Forderung nach einem schnellwirkenden Desinfektionsmittel erhoben, das ein breites Wirkungsspektrum hat, dessen Wirkstoffe toxikologisch aber so unbedenklich sind, daß eine problemlose Anwendung in der Lebensmittelhygiene gewährleistet ist. Die Desinfektion in Lebensmittelbetrieben ist wesentlich schwieriger als im medizinischen Bereich, da hierfür weitaus weniger Chemikalien in Betracht kommen. Stark riechende oder toxische Produkte sind von vornherein ausgeschlossen. Zu ihnen gehören die Aldehyde, die zwar ein breites Wirkungsspektrum haben, aber wegen ihrer Geruchsbelästigung und auch wegen ihrer allergisierenden Wirkung nicht eingesetzt werden können. Hinzu kommt, daß die Aldehyde einen Seifenfehler besitzen und ihre Wirksamkeit bei Temperaturen unter 18°C stark verringert ist. Geruchsbelästigend und toxisch sind auch die Phenole, die zu den ältesten Desinfektionsmitteln gehören. Einen unangenehmen Geruch entwickeln ferner Persäuren, Halogene und Halogen abspaltende Verbindungen. Andere bekannte Desinfektionsmittel, wie quaternäre Ammoniumsalze weisen große Lücken in ihrem Wirkungsspektrum auf oder werden durch Eiweißverschmutzungen zu stark inaktiviert. Toxische Wirkungen haben auch die Guanidinderivate, während Alkohole, um eine

schnelle desinfizierende Wirkung zu erzielen, in Konzentrationen von 60 bis 80 % angewandt werden müssen. Derart hohe Konzentrationen sind für eine großflächige Versprühung wegen einer Explosionsgefahr unbedingt zu vermeiden.

Die gleichen Forderungen wie sie an Desinfektionsmittel für die Lebensmittelindustrie und Großküchen gestellt werden, gelten auch für den Küchenbereich in Haushaltungen, wie Spülen, Arbeitsflächen, Kühlschränke und Küchenmaschinen, wo möglichst mit einer gebrauchsfertigen Lösung bei geringster Toxizität in kürzester Zeit eine bakterizide Wirkung erzielt werden sollte, um Verderbniserreger und auch pathogene Keime abzutöten.

Selbstverständlich hat ein nichttoxisches, schnellwirkendes Desinfektionsmittel auch Vorteile für den medizinischen und sanitären Bereich.

Es wurde nun gefunden, daß Kombinationen aus den im Anspruch 1 definierten Alkylsulfonaten und/oder -sulfaten mit einer oder mehreren organischen Säuren bei sehr geringen Anwendungskonzentrationen, in denen die Einzelbestandteile dieser Kombinationen keinerlei mikrobizide Wirksamkeit besitzen, eine unvorhergesehene breite mikrobizide

und viruzide Wirkung entfalten, dabei keine akuten toxischen Eigenschaften besitzen und praktisch keinen Eigengeruch aufweisen. Während z.B. für die Abtötung von *Staphylococcus aureus* innerhalb von 15 Minuten 7,5 % Milchsäure benötigt werden, wird eine solche Abtötung mit einem Gemisch aus C_8-C_{18} Alkylsulfonat und Milchsäure im Verhältnis 4:1 im gleichen Zeitraum bereits mit einer Milchsäurekonzentration von 0,003 % erreicht. Vergleichbare Werte werden mit anderen Säuren erhalten.

So beträgt die MHK (kleinste wachstumshemmende Konzentration) für Sorbinsäure gegenüber *Staphylococcus aureus* 0,7 % und gegenüber *Escherichia coli* 0,2 %. Im Gemisch mit 4 Teilen C_8-C_{18} Alkylsulfonat wurde innerhalb von 30 Minuten eine Abtötung von *Staph. aureus* mit einer Sorbinsäurekonzentration von nur 0,0042 % und von *E.coli* mit einer Sorbinsäurekonzentration von 0,0150 % erreicht.

Für Benzoesäure betrug der MHK-Wert gegenüber *Staph. aureus* 0,1 % und gegenüber *E. coli* 0,125 %. Im Gemisch mit 4 Teilen C_8-C_{18} Alkylsulfonat reichten für eine Abtötung innerhalb von 15 Minuten schon 0,0075 % der Säure bei *Staph.aureus* und von 0,0300 % bei *E.coli* aus.

Ähnlich wurden im Gemisch mit 4 Teilen C_8-C_{18} Alkylsulfonat für die Abtötung von Staph.aureus nur 0,003 % und für die Abtötung von E. coli nur 0,010 % Zitronensäure benötigt, während die kleinste wachstumshemmende Konzentration der Zitronensäure allein gegenüber diesen beiden Mikroorganismen wesentlich höher ist und 0,25 % beträgt.

Durch geeignete Kombinationen der verwendeten Säuren läßt sich das Wirkungsspektrum sogar auf die als resistent geltenden Schimmelpilze, wie Aspergillus niger, Aspergillus fumigatus und Penicillium expansum ausdehnen.

Die erfindungsgemäßen mikrobiziden Mittel wirken über einen weiten Temperaturbereich. Besonders vorteilhaft ist ihre Wirksamkeit bei niederen Temperaturen, was sie für die Desinfektion von Kühlräumen und Kühlschränken besonders geeignet macht.

Die in den erfindungsgemäßen mikrobiziden Mitteln verwendeten Alkylsulfonate und -sulfate enthalten 8 bis 18, vorzugsweise 10 bis 16 und insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe, die primär oder sekundär sein kann. Das Kation in den Alkylsulfonaten und -sulfaten leitet sich von Alkalimetallen, Aminen und substituierten Aminen sowie Ammonium- und substituierten Ammonium-

gruppen ab, wie der Triethanolammoniumgruppe. Bevorzugt werden Natriumalkylsulfonate und -sulfate.

Für die Kombination mit den Alkylsulfonaten und -sulfaten kommen insbesondere Carbonsäuren, nämlich aliphatische, aromatische und heterocyclische Carbonsäuren in Frage, die bis zu 4 Carboxylgruppen enthalten können. Die aliphatischen Säuren können gesättigt oder ungesättigt, substituiert oder unsubstituiert, geradkettig oder verzweigt und auch cyclisch sein. Die offene aliphatische Kohlenstoffkette kann durch Heteroatome, z.B. Sauerstoffatome unterbrochen sein. Die aliphatischen Säuren enthalten gewöhnlich 1 bis 12 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Beispiele für solche Säuren sind die Ameisensäure, Essigsäure, Methoxyessigsäure, Hydroxyessigsäure, Milchsäure, Glyoxylsäure, Diglykolsäure, Laurinsäure, Undecylensäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Brenztraubensäure, Gluconsäure, Sorbinsäure, Aralkylsäuren, wie die p-Hydroxyphenylessigsäure, Cyclohexancarbonsäure und die 2-Ethylhexancarbonsäure.

Als aromatische Säuren werden insbesondere Benzoesäure und deren Derivate eingesetzt, z.B. Methylbenzoesäuren,

Methoxybenzoesäuren, Salicylsäure, Acetylsalicylsäure und mehrwertige aromatische Carbonsäuren, wie Phthalsäuren.

Unter den heterocyclischen Säuren sind Furancarbonsäuren und Pyridincarbonsäuren zu nennen, wie Tetrahydrofuran-carbonsäure und Pyridindicarbonsäure.

Ferner kommen als organische Säuren außer den Carbonsäuren Sulfonsäuren in Betracht, z.B. Alkylsulfonsäuren, die den erfindungsgemäß verwendeten Alkylsulfonaten entsprechen, Cyclohexansulfaminsäure; Phosphonsäuren, wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, wobei die Phosphonsäuren außer als Protonendonatoren als Sequestriermittel und Korrosionsinhibitoren wirken; außerdem CH-acide Verbindungen, wie β -Ketocarbonsäureester, Malonsäurediester, Penta-methoxycarbonyl-cyclopentadien, Barbitursäure oder 2,4-Dioxo-3-methyl-tetrahydrofuran (Tetrinsäure) und NH-acide Verbindungen, wie Benzisothiazolon-S-dioxid.

Anstelle der freien organischen Säuren können auch Salze dieser Säuren verwendet werden, z.B. Alkalisalze, die durch den Zusatz einer anorganischen Säure in die gewünschte freie Säureform übergeführt werden.

Falls die Löslichkeit der verwendeten Säuren in Wasser beschränkt ist, werden vorteilhaft Alkohole, wie Ethanol, n- und i-Propanol oder 1,2-Propandiol zugesetzt, um

die Säuren in Lösung zu bringen. Die Alkohole tragen auch zu einer schnelleren Abtrocknung der Formulierungen bei.

Das Gewichtsverhältnis Alkylsulfonat und/oder -sulfat zu organischen Säuren liegt zwischen 50:1 und 1:50, vorzugsweise zwischen 9:1 und 1:9 und insbesondere zwischen 9:1 und 1:1. Es wird einerseits durch den pK_a -Wert der ausgewählten Säuren, andererseits durch den aus der Kombination resultierenden pH-Wert bestimmt. Der pH-Wert der Gebrauchslösung kann zwischen 0,1 und 5,0 liegen. Eine optimale mikrobizide Wirkung wird im pH-Bereich 2 bis 4 erzielt.

Für die Kombination mit den Alkylsulfonaten und/oder -sulfaten können eine oder mehrere organischen Säuren verwendet werden. Als besonders wirksam haben sich Säuregemische aus aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren erwiesen. Durch geeignete Auswahl der verwendeten Säuren lassen sich besonders wirksame Formulierungen herstellen, u.a. solche mit ausgezeichneter Wirkung gegenüber den resistenten Schimmelpilzen, wie das Beispiel 3 im Vergleich zum Beispiel 2 veranschaulicht.

In den erfindungsgemäßen Formulierungen können neben den Alkylsulfonaten und/oder -sulfaten weitere mit ihnen verträgliche Tenside enthalten sein, d.h. anionische, nichtionische und solche vom Ampholyttyp.

Anionische Tenside vom Typ der Fettalkoholethersulfate, z.B. Natriumlaurylmyristylethersulfat erhöhen in Kombination mit Natriumchlorid die Viskosität einer wäßrigen Lösung.

Nichtionische Tenside, vor allem Fettalkoholpolyglykol-ether mit geeignetem Ethoxylierungsgrad können zur Schaumregulierung der Wirkstoffgemische verwendet werden.

Ferner können, sofern die verwendeten Säuren nicht selbst korrosionshemmend wirken, wie die oben erwähnten Phosphonsäuren und die erfindungsgemäß bevorzugt verwendete Benzoesäure, Korrosionsinhibitoren zugesetzt werden, außerdem Kältestabilisatoren, Enzyme, bekannte antimikrobielle Wirkstoffe, Parfüms, Farbstoffe, Lösungsvermittler, pH-Korrigentien, Salze und für die Herstellung von festen Formulierungen Füllstoffe z.B. Natriumsulfat.

Die erfindungsgemäßen Kombinationspräparate können in Form von Konzentraten hergestellt werden, was für die Lagerung und den Versand von Vorteil ist. Diese Konzentrate haben in der Mehrzahl der Fälle einen Wirkstoffgehalt von 20 bis 40 %, oder mehr. Sie werden mit Wasser oder Wasser-Alkohol Gemischen in gebrauchsfertige Lösungen übergeführt, deren Wirkstoffgehalt ausreicht, um die notwendige mikrobizide Wirkung zu erzielen. Für eine sichere und gefahrlose Handhabung im Haushalt sind Gebrauchslösungen zweckmäßig.

Aufgrund ihrer bakteriziden und mykobakteriziden, fungiziden, viruziden und erwünschten reinigenden Wirkung eignen sich die erfindungsgemäßen Systeme nicht nur für den Einsatz im Haushalt und im Lebensmittelbereich, wofür gezielt Säuren ausgewählt werden können, die entweder Genußsäuren darstellen, wie die Zitronensäure und die Weinsäure, oder ausdrücklich für Lebensmittel zugelassen sind, sondern bei Anwendung in entsprechender Konzentration auch für die Instrumenten- und Händedesinfektion im Krankenhaus, in der Industrie und in der Landwirtschaft. Auch eine Anwendung als Dermatikum ist möglich.

Für die Anwendung als desinfizierende Handwaschmittel oder Dermatika kommen halbfeste, d.h. pastöse, creme- oder gelartige Zubereitungen in Betracht, wobei die verwendeten Alkylsulfonate und -sulfate hautfeundlich sein müssen, wie das Triethanolaminsalz des Decansulfats. Als Säurekomponenten werden C_8-C_{12} Fettsäuren verwendet, die geradekettig oder verzweigt sein können, als Hilfsstoffe, je nach Applikationsform organische oder anorganische Verdickungsmittel, Rückfetter, Alkohole, Duftstoffe und Salbengrundlagen.

Toxikologische Untersuchungen der erfindungsgemäß eingesetzten Alkylsulfonate und -sulfate ergaben eine LD_{50} Maus, oral, von 2100 mg/kg, die physiologisch unbedenklich ist.

Die Erfindung stellt also ein hervorragend wirksames und dabei toxikologisch unbedenkliches Desinfektionsmittel zur Verfügung, dessen Vorteile vor allem auf dem Lebensmittelsektor und im Haushalt zur Geltung kommen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Beispiel 1

Aus den nachfolgend angegebenen Bestandteilen wurde eine gebrauchsfertige Formulierung hergestellt:

| | |
|---|-------|
| L(+)-Weinsäure | 0,5 % |
| Benzoessäure | 1,0 |
| Na-Alkylsulfonat | 2,0 |
| (Gemisch mit den Ketten- längen C ₁₀ -C ₁₆) | |
| Ethanol | 20,0 |
| Wasser, perm. | 76,5 |
| <hr/> | |
| | 100 % |

Die Prüfung der mikrobiologischen Wirksamkeit dieser Formulierung mit dem pH-Wert 2,65 nach DGHM ergab folgende Werte:

1. Bakterizide Wirkung

(Suspensionsversuch; Abtötungszeit in Min.)

| <u>Konz., %</u> | <u>Staph.</u> | <u>Coli</u> | <u>Ps.aerug.</u> | <u>Proteus</u> | <u>Klebs.</u> |
|-----------------|---------------|-------------|------------------|----------------|---------------|
| 50 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| 10 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| 3 | 2,5 | 15 | 2,5 | 2,5 | 15 |
| 1,5 | 2,5 | >60 | 5 | 5 | >60 |

2. Fungizide Wirkung

(Suspensionsversuch; Abtötungszeit in Min.)

| <u>Konz. , %</u> | <u>Pen. exp.</u> | <u>Asp.niger</u> | <u>Candida albicans</u> |
|------------------|------------------|------------------|-------------------------|
| 100 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| 50 | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| 25 | 15 | 5 | 2,5 |
| 10 | >60 | >60 | 15 |

3. Viruzide Wirkung der Formulierung gemäß Beispiel 1 gegen-
über Polioviren

| <u>Zeit, Min.</u> | <u>Titerreduktion, \log_{10}</u> |
|-------------------|---|
| 5 | > 8 |
| 15 | > 8 |
| 30 | > 8 |
| 60 | > 8 |

4. Mycobakterium amegmatis wurde mit der Formulierung des Beispiels 1 innerhalb von 60 Min. abgetötet.

5. Abtötung von Bakterien auf PVC- und Holzlack- Flächen mit
der Formulierung des Beispiels 1.

a) bei Raumtemperatur

b) bei 277° (+4° C)

Die Zahlenangaben geben die ausgezählten Keimkolonien wieder;
die erste Zahl gilt für die PVC-Fläche, die zweite für die
Holzlack-Fläche

a)

| <u>Bakterium</u> | <u>Einwirkungszeit in Minuten</u> | | | |
|------------------|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | <u>5</u> | <u>15</u> | <u>30</u> | <u>60</u> |
| Staph. | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |
| Klebs. | 29/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |
| E.coli | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |
| Ps.aerug. | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |
| Proteus | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |

b)

Bakterium Einwirkungszeit in Minuten

| | <u>5</u> | <u>15</u> | <u>30</u> | <u>60</u> |
|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Staph. | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |
| Klebs. | 100/17 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |
| E.coli | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |
| Ps.aerug. | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |
| Proteus | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |

6. Abtötung von Pilzen auf PVC- und Holzlack-Flächen mit der
Formulierung des Beispiels 1

a) bei Raumtemperatur

b) bei 277° (+4°C)

Die Zahlenangaben geben die ausgezählten Keimkolonien wieder;
 die erste Zahl gilt für die PVC-Fläche, die zweite für die
 Holzlack-Fläche

a) Pilze Einwirkungsdauer in Minuten

| | <u>5</u> | <u>15</u> | <u>30</u> | <u>60</u> |
|--------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Candida alb. | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |
| Pen. expans. | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |
| Asp. niger | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |

b)

| | | | | |
|--------------|------|-----|-----|-----|
| Candida alb. | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |
| Pen. expans. | 27/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |
| Asp. niger | 0/0 | 0/0 | 0/0 | 0/0 |

Beispiel 2

Es wurde folgende Formulierung hergestellt:

| | |
|--|---------|
| Na-Alkylsulfonat (C ₁₀ -C ₁₆) | 3,0 % |
| L (+)-Weinsäure | 0,75% |
| Wasser, permutiert | 96,25% |
| | <hr/> |
| | 100,00% |

Mit dieser Formulierung vom pH-Wert 2,7 wurden bei der Auszählung der Keimkolonien im Flächenversuch nach DGHM die folgenden Werte erhalten:

Tabelle 1

| | PVC | Holz-Lack | PVC | Holz-Lack | PVC | Holz-Lack | PVC | Holz-Lack | PVC | Holz-Lack | PVC | Holz-Lack | | |
|-----------|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------|-------------|-------------|-------------|------------|--|
| | Staph. aureus | | | | Klebsiella | | | | Asp. fumigatus | | | | Asp. niger | |
| | <u>bei Raumtemp.</u> | | | | | | | | | | | | | |
| | 5'15'30'60' | 5'15'30'60' | 5'15'30'60' | 5'15'30'60' | 5'15'30'60' | 5'15'30'60' | 5'15'30'60' | 5'15'30'60' | 5'15'30'60' | 5'15'30'60' | 5'15'30'60' | 5'15'30'60' | | |
| | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | | |
| Kontrolle | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | | |

bei 277° (4° C)

| | | | | | | | | | | | |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 | 0 0 0 0 |
| Kontrolle | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ |

> 300

Im Suspensionsversuch nach DGHM war die fungizide Wirkung dieser Formulierung nicht so zufriedenstellend, wie die folgenden Werte zeigen:

| <u>Konz., %</u> | <u>Aspergillus fumigatus</u> | <u>Aspergillus niger</u> |
|-----------------|------------------------------|--------------------------|
| 100 | > 60' | > 60' |
| 50 | > 60' | > 60' |
| 25 | > 60' | > 60' |

Hervorragende Wirkung gegenüber Pilzen kann jedoch durch Variierung der Säurekomponenten in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erreicht werden, wie das nachfolgende Beispiel 3 veranschaulicht.

Beispiel 3

Die untersuchte Formulierung hatte folgende Zusammensetzung:

| | |
|--------------------|-------|
| Na-Dodecylsulfonat | 20 % |
| L(+)-Weinsäure | 5 % |
| Benzoessäure | 5 % |
| Ethanol | 15 % |
| Wasser, permutiert | 55 % |
| | <hr/> |
| | 100 % |

Tabelle 2

| <u>Konz. %</u> | <u>Staph.</u> | <u>Ps.aerug.</u> | <u>Proteus</u> | <u>Klebs.</u> | <u>Trychophyton methagrophyter</u> | <u>Asp.niger</u> | <u>Cand. albicans</u> |
|----------------|---------------|------------------|----------------|---------------|--|------------------|---------------------------|
| 10 | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' |
| 5 | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' |
| 1 | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' |

Beispiel 4

Eine feste (pulverförmige) Formulierung wurde aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

| | |
|-------------------------|----------|
| Natrium- laurylsulfonat | 10 Teile |
| Natrium- Decansulfat | 10 " |
| L(+)- Weinsäure | 3 " |
| Furan-2-carbonsäure | 5 " |
| Natriumsulfat | 72 " |

Ergebnisse, die mit weiteren erfindungsgemäßen Formulierungen im Suspensionsversuch nach DGHM erhalten wurden, gehen aus den Tabellen 3 bis 11 hervor. Sie veranschaulichen, daß vergleichbare Ergebnisse erzielt werden, wenn anstelle der Wein- und/oder Benzoesäure andere organische Säuren verwendet werden, das Natriumsalz der Alkylsulfonate und -sulfate durch andere Salze ersetzt wird, als Lösungsvermittler Alkohole zugefügt werden oder das Verhältnis Sulfonat bzw. Sulfat zu organischen Säuren variiert wird.

Tabelle 3

| <u>Zusammensetzung</u> | <u>pH</u> | <u>Konz.%</u> | <u>Staph.aureus</u> | <u>E.coli</u> | <u>Candida albicans</u> | <u>Ps. aeruginosa</u> | <u>Proteus</u> | <u>Klebsiellen</u> |
|----------------------------------|-----------|---------------|---------------------|---------------|-------------------------|-----------------------|----------------|--------------------|
| | <u>%</u> | | | | | | | |
| | 2,65 | 100 | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' |
| Monæthanolamin- dodecylsulfat | 3,0 | 10 | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 15' | 5' | 2,5' |
| L(+)-Weinsäure | 0,75 | 5 | 2,5' | 2,5' | 5' | 15' | 5' | 2,5' |
| perm. Wasser | 96,25 | 2 | 2,5' | 60' | 15' | 15' | 5' | 30' |
| | | 1 | 2,5' | > 60' | 30' | > 60' | > 60' | > 60' |

Kontrolle:
Phenol

15'

15'

> 60'

15'

15'

1%

2,5'

30'

2,5'

3229097

Tabelle 4

| | <u>pH</u> | <u>Konz.%</u> | <u>Staph.aureus</u> | <u>E.coli</u> | <u>Candida albicans</u> | <u>Ps.aeruginosa</u> | <u>Proteus</u> | <u>Klebsiellen</u> |
|--|-----------|---------------|---------------------|---------------|-------------------------|----------------------|----------------|--------------------|
| <u>Zusammensetzung, %</u> | 2,12 | 100 | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' |
| Alkylsulfonat-Na 3,0 | | | | | | | | |
| Gemisch C ₁₀ -C ₁₆ | | 25 | 2,5' | 2,5' | 5' | 2,5' | 2,5' | 2,5' |
| Cyclohexan-sulfamin-säure 0,90 | | 6,25 | 2,5' | 5' | 15' | 5' | 2,5' | 5' |
| perm. Wasser 96,10 | | | | | | | | |
| Kontrolle: Phenol | | 1% | 30' | 30' | 60' | 2,5' | 15' | 5' |

Tabelle 5

| <u>Zusammensetzung, %</u> | <u>pH</u> | <u>Konz. %</u> | <u>Staph. aureus</u> | <u>E. coli</u> | <u>Candida albicans</u> |
|--|-----------|----------------|----------------------|----------------|-------------------------|
| | 2,95 | 100 | 2,5' | 2,5' | 15' |
| Na-Alkylsulfonat 3,0 | | 50 | 2,5' | 2,5' | 15' |
| Gemisch C ₁₀ -C ₁₆ | | 25 | 2,5' | 2,5' | 15' |
| Propandiol-1,2 5,0 | | 12,5 | 2,5' | 2,5' | 15' |
| Ascorbinsäure-L(+) 0,88 | | 6,25 | 2,5' | 15' | 15' |
| perm. Wasser 91,12 | | 3,12 | 2,5' | >60' | 30' |
| Kontrolle: | | | | | |
| Phenol | | 1% | 15' | 15' | 60' |

Tabelle 6

| <u>Zusammensetzung</u> | <u>%</u> | <u>pH</u> | <u>Konz. %</u> | <u>Staph. aureus</u> | <u>E. coli</u> | <u>Candida albicans</u> |
|--|----------|-----------|----------------|----------------------|----------------|-------------------------|
| Alkylsulfonat-Na | 3,0 | 2,7 | 100 | 2,5' | 2,5' | 15' |
| Gemisch C ₁₀ -C ₁₆ | | | 12,5 | 2,5' | 2,5' | 15' |
| Propandiol-1,2 | 5,0 | | 6,25 | 2,5' | 5' | 30' |
| Glykolsäure | 0,38 | | 3,12 | 2,5' | 15' | 30' |
| perm. Wasser | 91,62 | | 1,56 | 2,5' | 60' | 60' |
| Kontrolle: | | | | | | |
| Phenol | | | 1% | 30' | 60' | 60' |

Tabelle 7

| <u>Zusammensetzung</u> | <u>%</u> | <u>pH</u> | <u>Konz. %</u> | <u>Staph. aureus</u> | <u>E. coli</u> | <u>Candida albicans</u> |
|--|----------|-----------|----------------|----------------------|----------------|-------------------------|
| Alkylsulfonat-Na | 3,0 | 2,54 | 100 | 2,5' | 2,5' | 2,5' |
| Gemisch C ₁₀ -C ₁₆ | | | 12,5 | 2,5' | 2,5' | 2,5' |
| Propandiol-1,2 | 5,0 | | 6,25 | 2,5' | 5' | 2,5' |
| Furan-2-carbonsäure | 0,56 | | 3,12 | 2,5' | 5' | 2,5' |
| (Benzschleimsäure) | | | 1,56 | 2,5' | 30' | 5' |
| perm. Wasser | 91,44 | | 0,75 | 5' | > 30' | > 30' |
| Kontrolle: | | | | | | |
| Phenol | | | 1% | 30' | 30' | 30' |

Tabelle 8

| | <u>pH</u> | <u>Konz. %</u> | <u>Staph. aureus</u> | <u>E. coli</u> | <u>Candida albicans</u> |
|--|-----------|----------------|----------------------|----------------|-------------------------|
| <u>Zusammensetzung</u> % | 2,18 | 100 | 2,5' | 2,5' | 2,5' |
| Alkylsulfonat-Na 3,0 | | 50 | 2,5 | 2,5' | 5' |
| Gemisch C ₁₀ -C ₁₆ | | | | | |
| Propandiol-1,2 5,0 | | 12,5 | 2,5 | 2,5' | 5' |
| Brenztrauben- säure 0,44 | | 6,25 | 2,5 | 5' | 15' |
| perm. Wasser 91,56 | | 3,12 | 2,5 | > 60' | 15' |

Kontrolle:

Phenol 1% 15' 30' 60'

Tabelle 9

| <u>Zusammensetzung</u> | <u>%</u> | <u>pH</u> | <u>Konz.%</u> | <u>Asp.niger</u> | <u>Pen. expansum</u> |
|------------------------|----------|-----------|---------------|------------------|----------------------|
| Monoethanolamin- | 3,0 | 2,6 | 100 | 2,5' | 2,5' |
| dodecylsulfat | | | 50 | 5' | 2,5' |
| Glykolsäure | 0,38 | | 25 | 15' | 30' |
| Benzoessäure | 1,0 | | | | |
| Ethanol | 20,0 | | | | |
| perm. Wasser | 75,62 | | | | |

Tabelle 10

| <u>Zusammensetzung</u> | <u>%</u> | <u>pH</u> | <u>Konz.%</u> | <u>Staph. aureus</u> | <u>E.coli</u> | <u>Candida albicans</u> |
|---------------------------------|----------|-----------|---------------|----------------------|---------------|-------------------------|
| Alkylsulfonat- Gemisch | 1,0 | | 100 | 2,5' | 2,5' | 2,5' |
| C ₈ -C ₁₈ | | | 25 | 2,5' | 2,5' | 2,5' |
| Glykolsäure | 7,0 | | 10 | 2,5' | 2,5' | 5' |
| Wasser | 90,0 | | 1,5 | 2,5' | 5' | 60' |
| | | | 0,75 | 2,5' | 60' | 60' |

Tabelle 11

| <u>Zusammensetzung</u> | <u>%</u> | <u>pH</u> | <u>Konz.%</u> | <u>Staph.aureus</u> | <u>E.coli</u> | <u>Candida albicans</u> |
|---------------------------------|----------|-----------|---------------|---------------------|---------------|-------------------------|
| Alkylsulfonat- Gemisch | 9,0 | | 100 | 2,5' | 2,5' | 2,5' |
| C ₈ -C ₁₈ | | | 25 | 2,5' | 2,5' | 15' |
| Glykolsäure | 1,0 | | 5 | 2,5' | 2,5' | 15' |
| Wasser | 90,0 | | 1,5 | 2,5' | 15' | 15' |
| | | | 0,75 | 2,5' | > 60 | > 60 |



4
4
4

